

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

*Prior Art 3*

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-148343

(43)Date of publication of application : 09.06.1989

(51)Int.Cl.

B01J 23/76  
B01J 23/56  
C01B 3/40

(21)Application number : 62-304736

(71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN  
SHIMA KENJI

(22)Date of filing : 02.12.1987

(72)Inventor : SHIMA KENJI

### (54) CATALYST FOR PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To inhibit the deposition of carbon, to facilitate the control of the ratio of H<sub>2</sub> to CO and to increase the rate of conversion by using a group VIII element and the oxide of a rare earth element as active components to produce a catalyst for production of synthesis gas.

CONSTITUTION: A group VIII element and the oxide of a rare earth element are used as active components and impregnation, coprecipitation, thermal decomposition, mixing or other preparation method is adopted to produce a catalyst for production of synthesis gas. The group VIII element may be Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, Ru or Ir but one or more among Rh, Ru and Ni are preferably used. The rare earth element may be La, Sm, Ce, Y, Eu, Gd, Yb or Tb. The pref. amt. of the group VIII element used is 0.01W80wt.%, especially 0.1W50wt.% of the amt. of the catalyst.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Prior Art 3

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑧ 公開特許公報(A) 平1-148343

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑫ 公開 平成1年(1989)6月9日  
 B 01 J 23/76 Z-8017-4G  
 C 01 B 23/56 301 Z-8017-4G  
 C 01 B 3/40 8518-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 合成ガス製造用触媒

⑭ 特 願 昭62-304736

⑮ 出 願 昭62(1987)12月2日

⑯ 発 明 者 志 摩 賢 二 茨城県土浦市小松2-10-1 三菱モンサント化成小松寮  
 ⑰ 出 願 人 新技術開発事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号  
 ⑱ 出 願 人 志 摩 賢 二 茨城県土浦市小松2-10-1 三菱モンサント化成小松寮  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 西澤 利夫

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

合成ガス製造用触媒

## 2. 特許請求の範囲

(1) 第VII族元素と希土類元素酸化物とを活性成分として含有することを特徴とする合成ガス製造用触媒。

## 3. 発明の詳細な説明

## (技術分野)

この発明は、合成ガス製造用触媒に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、新規な活性成分組成物からなる一酸化炭素および水素の合成ガスを、高収率、高選択率で製造することのできる触媒に関するものである。

## (背景技術)

従来、炭化水素を原料として合成ガスを製造する方法においては、第VII族元素のNiを担体に担持させた触媒が広く用いられてきている。

しかしながら、この従来の方法においては、触

媒上に炭素が析出し易いという問題があった。この問題点を解決するためには原料ガス中の水蒸気( $H_2O$ )/炭素(C)のモル比を大きくしなければならず、プロセスの経済性が悪いという欠点があった。また、製造されるガス中には水素( $H_2$ )が高濃度に含まれることになるため、工業用に使用することのできる $H_2/CO$ (モル比)＝1の合成ガスを、一般の反応プロセスにおいて効率的に製造することは困難でもある。

これらの欠点を克服するために、炭化水素原料を二酸化炭素と反応させて改質し、合成ガスに交換することが試みられてもいるが、従来知られている触媒では反応活性が低くて実用的でないのが現状である。

## (発明の目的)

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来の合成ガスの製造方法、およびそのための触媒の欠点を改善し、炭素析出が生じにくく、 $H_2/CO$ 比の制御が容易な、高活性、高選択性の新規な合成ガス製造用の触媒を提供す

ることを目的としている。

(発明の開示)

この発明の合成ガス製造用触媒は、上記の目的を実現するために、第Ⅷ族元素と希土類元素酸化物とを活性成分として含有することを特徴としている。

活性成分として用いる第Ⅷ族元素としては、Fe、Co、Ni、Pt、Pd、Rh、Ru、Irなどがあるが、これらのうち、特に、Rh、Ru、Niの一種または二種以上を用いるのが好ましい。希土類元素酸化物としては、La、Sm、Ce、Y、Eu、Gd、Yb、Tbなどの希土類元素の酸化物の一種または二種以上のものを用いることとする。この場合は、希土類元素酸化物は、触媒の担体としての役割を果たすこともできる。

第Ⅷ族元素と希土類元素酸化物とを活性成分とするこの発明の合成ガス製造用触媒には、さらに適宜な担体成分、たとえば、 $Al_2O_3$ などを使用することもできる。

触媒は、従来公知のものをはじめとして、含浸

学的平衡の制限を受けるので、実用上は、350℃以上、さらに好ましくは500℃以上の温度で反応を実施する。一方、高温域では熱による触媒の劣化が生じるので、好ましくは900℃以下の温度において反応を実施する。

反応原料として、炭化水素/ $CO_2$ （二酸化炭素）を用いる場合には、炭素の析出は、通常の水蒸気による改質反応よりも抑制されるが、 $CO_2/C$ （炭素モル数）の比は、1～5の範囲とすることが好ましい。また一方、この発明の触媒を炭化水素の水蒸気による改質反応に用いる場合には、触媒上への炭素析出の抑制のために、 $H_2O/C$ （炭素モル数）の比は、2以上とするのが好ましい。もちろん、これらの混合比については、反応装置、製品ガス中の $H_2/CO$ 比等を考慮して適宜なものとする。

改質反応の圧力としては、所要の0～100atm程度とすることができる。

また、反応原料としての炭化水素については、その種類に格別の限定はなく、広範な炭化水素を

(2)

特開平1-148343(2)

法、共沈法、熱分解法、混合法などの調製法を適宜に用いて製造することができる。第Ⅷ族元素の触媒に対する使用量は、対象とする反応の条件等により異なるが、一般的には、触媒の希土類元素酸化物、さらに他の担体成分を加えたものの重量に対して、約0.01～80重量%、より好ましくは、0.1～50重量%の範囲とする。

この触媒を用いて合成ガスを製造するにあたっては、炭化水素原料を改質するために、二酸化炭素または水蒸気、あるいはその混合物を用いて反応を行うことができる。この他に、窒素、ヘリウムなどの不活性ガスが混入していてもよい。

通常の合成ガス製造プロセスにおいては、触媒の酸化を防止するために少量の水素を反応ガス中に混入して、触媒の酸化劣化を防止することを行う場合があるが、この発明の触媒の場合にはこのような必要はない。この発明の触媒の場合には、第Ⅷ族元素の酸化が起こりにくいので、酸素の共存下においても反応を行うことができる。

炭化水素の改質反応においては、低温では熱力

用いることができる。たとえば液化天然ガス、液化石油ガス、ナフサ等が例示される。

以上の通りのこの発明の触媒を用いることによって、炭素析出が著しく抑制された、 $H_2/CO$ 比の制御が良好な高収率および高選択率での合成ガス製造が可能となる。

次にこの発明の実施例を挙し、さらに詳しくこの発明について説明する。もちろん、この発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例 1

硝酸ニッケル 1.5g を含む10g水溶液に酸化イットリウム20gを加え、攪拌しながら湯浴上で乾燥させる。一晩100℃の温度で乾燥した後に、空气中で500℃の温度に5時間焼成した。

$Ni-Y_2O_3$  触媒を得た（触媒A）。

#### 実施例 2～7

実施例1の酸化イットリウムに代えて、酸化スカンジウム、酸化ランタン、酸化ユウロピウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化イッテルビウムを各々使い、実施例1と同様にして、次

## 特開平1-148343(3)

の触媒を得た。

$\text{Ni}-\text{Sc}_2\text{O}_3$  (触媒B)

$\text{Ni}-\text{La}_2\text{O}_3$  (触媒C)

$\text{Ni}-\text{Eu}_2\text{O}_3$  (触媒D)

$\text{Ni}-\text{Gd}_2\text{O}_3$  (触媒E)

$\text{Ni}-\text{Tb}_4\text{O}_7$  (触媒F)

$\text{Ni}-\text{Yb}_2\text{O}_3$  (触媒G)

比較例 1~2

実施例1の酸化イットリウムに代わり、組体としてシリカおよびマグネシアを用い、同様にして、次の比較用触媒を製造した。

$\text{Ni}-\text{SiO}_2$  (触媒H)

$\text{Ni}-\text{MgO}$  (触媒I)

比較例 3

硝酸ニッケル15.5gおよびアルミナ20gを用いて、Ni含有量16重量%の

$\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (触媒J)

触媒を製造した。

$\text{CH}_4$ と $\text{CO}_2$ との反応を行う。その結果を表1に示した。

実施例9の触媒A~Gに比べて、はるかに反応性が劣ることがわかる。

実施例10

触媒Kを用いて、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ の反応を同様に行った。比較例に比べて、アルミナ組体を用いる場合にも、この発明の触媒は優れた活性を有していた。

(3) 実施例 8

$\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に、酸化イットリウムを1:1の重量比で物理的に混合して、

$\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$  (触媒K)

触媒を得た。

実施例 9

実施例1~7によって調製した触媒A~Gを、水素気流中で、500℃、2時間還元して活性化処理する。次いで、この触媒50mgを1ccの石英砂で希釈し、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ 比が1/1/1の混合ガスを30 NTPml/分で供給する。

この反応の結果を次の表1に示した。収率および $\text{H}_2/\text{CO}$ 比ともに、極めて優れていることがわかる。

なお、COおよび $\text{H}_2$ の収率は、次の算定式による。

$$\text{CO 収率} = \text{CO} / (\text{CH}_4 + \text{CO}_2) (\text{供給}) \times 100$$

$$\text{H}_2 \text{ 収率} = \text{H}_2 / (2 \times \text{CH}_4) (\text{供給}) \times 100$$

比較例 4

実施例9と同様にして、触媒H~Jを用いて

## 特開平1-148343(4)

(4)

表 1

試 験	温 度 (°C)	炭化率(%)		収率(%)		$H_2/CO$ 比
		$CH_4$	$CO_2$	$CO$	$H_2$	
実施例 9	500	11.4	21.6	22.4	14.1	0.63
	600	46.2	54.9	53.9	42.3	0.76
	700	42.8	83.0	83.7	74.1	0.69
	600	15.8	24.7	22.0	16.7	0.49
	700	50.1	62.2	57.6	46.2	0.80
	600	24.2	31.3	28.2	15.0	0.54
	700	52.6	64.5	62.1	46.7	0.80
比較例 4	500	47.2	52.6	51.4	39.1	0.76
	700	81.8	85.3	83.9	74.6	0.69
	600	51.0	59.7	51.2	39.4	0.77
	700	66.8	78.5	82.5	72.9	0.66
	600	20.0	30.4	25.1	12.8	0.50
	700	54.1	64.5	59.3	41.6	0.70
	600	17.5	23.8	20.3	6.9	0.14
実施例 10	700	57.8	64.2	61.3	45.5	0.74
	600	7.3	14.2	13.6	4.6	0.34
	600	8.9	12.9	12.7	4.1	0.32
比較例 10	600	12.6	18.6	16.3	8.1	0.50
	600	41.1	45.2	43.8	30.9	0.71

注 記: 1.0重量%Ni (炭化Jを除く)

## 実施例 11

実施例1で調製した触媒A50mgを石英砂  
0.5ccで希釈し、活性化した。

$CH_4/H_2O/N_2$ 比が1/2/1の混合ガスを40 NTPml/分で供給する。

この反応の結果は次の表2に示した。

$H_2$ 、 $CO$ の収率および $H_2/CO$ 比ととも、  
比較例に比べてはるかに優れている。

## 比較例 5

比較例2および3で調製した触媒I、Jを用いて、  
実施例11と同様にして反応を行った。

触媒活性は、実施例11に比べて劣っている。

表 2

	試 験	温 度 (°C)	炭化率(%)		収率(%)		$H_2/CO$ 比
			$CH_4$	$CO_2$	$CO$	$H_2$	
実施例 11	A (Ni- $V_2O_5$ )	600	66.7	33.9	31.5	52.0	5.0
		700	92.6	26.1	67.6	71.9	3.2
実施例 5	I (Ni- $WO_3$ )	600	36.2	26.3	33.6	35.7	2.9
		700	84.9	20.0	59.8	66.6	3.4
		600	52.6	32.3	22.9	46.4	8.1
		700	66.3	28.6	57.3	66.7	3.5

触媒: 1.0重量%Ni 50mg (A)  
1.0重量%K<sub>2</sub>S 200mg (I)  
1.0重量%Ni 50mg (J)

## 特開平1-148343(5)

(5)

## 実施例 12

触媒Aを20mg用い、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ を、  
各々10/30/10 NTPml/分で供給する。

700℃の反応温度において、次の優れた成績  
を得た。

$\text{CH}_4$  転化率 78%

$\text{CO}_2$  転化率 40%

合成ガス

$\text{H}_2$  16vol%

$\text{CO}$  35vol%

## 実施例 13

触媒A200mgを用いて、ペンタン/ $\text{CO}_2$   
/ $\text{N}_2$ を、各々5/25/10 NTPml/分で  
供給する。

700℃の反応温度において、次の優れた成績  
を得た。

$\text{CH}_4$  転化率 98%

$\text{CO}_2$  転化率 75%

合成ガス

$\text{H}_2$  29vol%

$\text{CO}$  60vol%

## 実施例 14

塩化ロジウム 0.20 gを含む10gの本溶液に、  
酸化イットリウム20gを加え、実施例1と同様  
にして、触媒を調整した。

$\text{Rh-Y}_2\text{O}_3$  触媒(触媒L)を得た。

## 比較例 6

酸化イットリウムに代えてアルミナを用いた触  
媒(触媒M)を製造した。

## 実施例 15

塩化ロジウムに代えて、塩化ルテニウム  
0.20 gを用い、実施例14と同様にして、

$\text{Ru-Y}_2\text{O}_3$  触媒(触媒N)を得た。

## 比較例 7

酸化イットリウムの代わりにアルミナを用いて、  
実施例15と同様にして、 $\text{Ru-Al}_2\text{O}_3$  触媒  
(触媒O)を製造した。

## 実施例 16

実施例14および15で調整した触媒L、Nを

反応に先立って、水素気流中で300℃の温度で  
1時間還元する。この活性化処理した触媒10mg  
を石英砂1ccで希釈し、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ 比  
が1/1/1の混合ガスを30 NTPml/分で  
供給する。

この反応の結果は、表3に示した。優れた成績  
を得た。

## 比較例 8

比較例6、7の触媒M、Oを用いて、実施例  
16と同様にして反応を行った。

表 3

	触 媒	温 度 (℃)	転化率(%)		収率(%)		$\text{H}_2/\text{CO}$ 比
			$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	
実施例16	L ( $\text{Rh-Y}_2\text{O}_3$ )	500	5.1	18.5	18.5	4.5	0.45
		600	28.6	40.0	33.5	21.1	0.63
比較例 8	M ( $\text{Rh-Al}_2\text{O}_3$ )	500	8.8	11.8	9.1	3.3	0.58
		600	21.0	28.8	23.7	16.1	0.59
実施例16	N ( $\text{Ru-Y}_2\text{O}_3$ )	500	3.1	8.5	3.2	0.4	0.12
		600	6.7	15.8	12.5	3.5	0.28
比較例 8	O ( $\text{Ru-Al}_2\text{O}_3$ )	500	0.2	2.6	1.1	0.3	0.27
		600	0.5	2.2	1.3	0.2	0.15

触媒: 0.5重量% Rh, Ru  
水素還元活性化: 300℃、1時間(Rh)  
500または600℃、1時間(Ru)

2003年 7月 2日(水) 17:34 大谷特許事務所

(FAX)03 3459 1582

P.044/044

(発明の効益)

(6)

特開平1-148343(6)

この発明によって、以上詳しく説明した通り、  
転化率、収率ともに優れ、かつ、 $H_2$  /  $CO$  比も  
良好な高活性合成ガス製造用触媒が実現される。

代理人 弁理士 西 澤 羽 夫